




LU-6036

CHEMICAL PRODUCTS SUITED FOR USE AS CO-CATALYSTS, METHOD FOR THE PREPARATION THEREOF AND THEIR USE IN CATALYST SYSTEMS FOR PRODUCING POLYOLEFINS





BN

Patent number: WO0190112
Publication date: 2001-11-29
Inventor: SCHOTTEK JOERG (DE)
Applicant: BASELL POLYOLEFINE GMBH (DE); SCHOTTEK JOERG (DE)
Classification:
- **International:** C07F5/00
- **European:** C07F5/06A3; C07F5/06A9
Application number: WO2001EP05752 20010519
Priority number(s): DE20001025412 20000524

Also published as:

 US2003144434 (A1)
 DE10025412 (A1)
 EP1290002 (B1)

Cited documents:

 WO0064906
 EP0561476
 JP3271295
 EP0687682

Abstract of WO0190112

The invention relates to chemical products which are suited for use as co-catalysts and which can be obtained by reacting a compound of formula (I), $M<1>R<1>R<2>(R<3>)^m$ with a compound of formula (II), $(R<4>X)q-(G) * (M<2>R<5>R<6>)g$. In formula (I), $R<1>$, $R<2>$ and $R<3>$ are the same or different and represent a hydrogen atom, C1-C20 alkyl, C1-C20 alkyl halide, C6-C20 aryl, C6-C20 aryl halide, C7-C40 arylalkyl, C7-C40 arylalkyl halide, C7-C40 alkylaryl or C7-C40 alkylaryl halide; $M<1>$ represents an element of the second or third main group of the periodic table of elements, and; m equals 0 or 1, whereby m is equal to 1 when $M<1>$ represents an element of the third main group, and m is equal to 0 when $M<1>$ represents an element of the second main group. In formula (II), substituents $R<4>X$, which contain hetero atoms, is located on a base body G , and; groups $R<4>$ are the same or different and represent hydrogen, C1-C20 alkyl, C1-C20 alkyl halide, C6-C20 aryl, C6-C20 aryl halide, C7-C40 arylalkyl, C7-C40 arylalkyl halide, C7-C40 alkylaryl or C7-C40 alkylaryl halide; X represents an element of the fourth, fifth or sixth main group of the periodic table of elements; G represents at least bivalent C1-C20 alkylene, C1-C20 alkylene halide, C1-C10 alkyleneoxy, C6-C40 arylene, C6-C40 arylene halide, C6-C40 aryleneoxy, C7-C40 arylalkylene, C7-C40 arylalkylene halide, C7-C40 alkylarylene, C7-C40 alkylarylene halide; $M<2>$ represents an element of the fourth, fifth or sixth main group of the periodic table of elements; $R<5>$ and $R<6>$, independent of one another, are the same or different and represent a hydrogen atom, C1-C20 alkyl, C1-C10 alkoxy, C2-C10 alkenyl, C7-C20 arylalkyl, C7-C20 alkylaryl, C6-C10 aryloxy, C1-C10 alkyl halide; q is a whole number ranging from 2 to 100, and; g is a whole number ranging from 1 to 100. The invention also relates to a method for preparing the inventive chemical products, and to their use in catalyst systems for producing polyolefins.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. November 2001 (29.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/90112 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 5/00 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]; Am Yachthafen 2, 77694 Kehl (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/05752 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgasse 3, 60486 Frankfurt (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Mai 2001 (19.05.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 25 412.8 24. Mai 2000 (24.05.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CHEMICAL PRODUCTS SUITED FOR USE AS CO-CATALYSTS, METHOD FOR THE PREPARATION THEREOF AND THEIR USE IN CATALYST SYSTEMS FOR PRODUCING POLYOLEFINS

(54) Bezeichnung: ALS COKATALYSATOR GEEIGNETE CHEMISCHE PRODUKTE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG IN KATALYSATORSYSTEMEN ZUR HERSTELLUNG VON POLYOLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to chemical products which are suited for use as co-catalysts and which can be obtained by reacting a compound of formula (I), $M^1R^1R^2(R^3)_m$ with a compound of formula (II), $(R^4X)_q(G) * (M^2R^5R^6)_g$. In formula (I), R^1 , R^2 and R^3 are the same or different and represent a hydrogen atom, C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_{20} alkyl halide, C_6 - C_{20} aryl, C_6 - C_{20} aryl halide, C_7 - C_{40} arylalkyl, C_7 - C_{40} arylalkyl halide, C_7 - C_{40} alkylaryl or C_7 - C_{40} alkylaryl halide; M^1 represents an element of the second or third main group of the periodic table of elements, and; m equals 0 or 1, whereby m is equal to 1 when M^1 represents an element of the third main group, and m is equal to 0 when M^1 represents an element of the second main group. In formula (II), substituents R^4X , which contain hetero atoms, is located on a base body G , and: groups R^4 are the same or different and represent hydrogen, C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_{20} alkyl halide, C_6 - C_{20} aryl, C_6 - C_{20} aryl halide, C_7 - C_{40} arylalkyl, C_7 - C_{40} arylalkyl halide, C_7 - C_{40} alkylaryl or C_7 - C_{40} alkylaryl halide; X represents an element of the fourth, fifth or sixth main group of the periodic table of elements; G represents at least bivalent C_1 - C_{20} alkylene, C_1 - C_{20} alkylene halide, C_1 - C_{10} alkyleneoxy, C_6 - C_{40} arylene, C_6 - C_{40} arylene halide, C_6 - C_{40} aryleneoxy, C_7 - C_{40} arylalkylene, C_7 - C_{40} arylalkylene halide, C_7 - C_{40} alkylarylene, C_7 - C_{40} alkylarylene halide; M^2 represents an element of the fourth, fifth or sixth main group of the periodic table of elements; R^5 and R^6 , independent of one another, are the same or different and represent a hydrogen atom, C_1 - C_{20} alkyl, C_1 - C_{10} alkoxy, C_2 - C_{10} alkenyl, C_7 - C_{20} arylalkyl, C_7 - C_{20} alkylaryl, C_6 - C_{10} aryloxy, C_1 - C_{10} alkyl halide; q is a whole number ranging from 2 to 100, and; g is a whole number ranging from 1 to 100. The invention also relates to a method for preparing the inventive chemical products, and to their use in catalyst systems for producing polyolefins.

(57) Zusammenfassung: Als Cokatalysator geeignete chemische Produkte, welche erhältlich sind durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (I), $M^1R^1R^2(R^3)_m$, worin R^1 , R^2 , R^3 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl, M^1 ein Element der II. Oder III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, und m 0 Oder 1 bedeuten, wobei m gleich 1 ist, wenn M^1 ein Element der III. Hauptgruppe ist, und m gleich 0 ist, wenn M^1 ein Element der II. Hauptgruppe ist, mit einer Verbindung der Formel (II), $(R^4X)_q(G) * (M^2R^5R^6)_g$, in der sich an einem Grundkörper G heteroatomhaltige Substituenten R^4X befinden, worin R^4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl, X ein Element der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, G mindestens zweibindiges C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkyleneoxy, C_6 - C_{40} -Arylen, C_6 - C_{40} -Halogenarylen, C_6 - C_{40} -Arylenoxy, C_7 - C_{40} -Arylalkylen, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkylen, C_7 - C_{40} -Alkylarylen, C_7 - C_{40} -Halogenalkylarylen, M^2 ein Element der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, R^5 , R^6 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_7 - C_{20} -Alkylaryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, q eine ganze Zahl zwischen 2 und 100, und g eine ganze Zahl zwischen 1 und 100 ist, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Katalysatorsystemen zur Herstellung von Polyolefinen.

WO 01/90112 A1



SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Als Cokatalysator geeignete chemische Produkte, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Katalysatorsystemen zur Herstellung von Polyolefinen

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft als Cokatalysator geeignete chemische Produkte, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Katalysatorsystemen zur Herstellung von Polyolefinen. Die Erfindung betrifft insbesondere solche chemische Produkte, die neutral aufgebaut sind und in Kombination mit einer Organübergangsmetallverbindung ein Katalysatorsystem bilden können, welches vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden kann. Hierbei kann auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator verzichtet und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt werden.

20 Die Rolle von kationischen Komplexen bei der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocenen ist allgemein anerkannt (H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255-1283).

25 MAO als wirksamer Cokatalysator hat den Nachteil, dass es in hohem Überschuß eingesetzt werden muß. Es sind zwar modifizierte MAO-Cokatalysatoren beschrieben, wie z.B. in der WO99/30819, WO99/30820, WO99/30821 und JP-09-278817 A1. Diese Systeme weisen aber unzureichende Polymerisationsaktivitäten auf und müssen in
30 hohem Überschuß verwendet werden.

Die Darstellung kationischer Übergangsmetallalkylkomplexe eröffnet den Weg für MAO-freie Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität, wobei der Cokatalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt
35 werden kann.

Die Synthese von "Kationen-ähnlichen" Metallocen-Polymerisationskatalysatoren ist in J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen
40 Formel $LMX^+ XA^-$ nach dem oben beschriebenen Prinzip ist in EP-A-0 520 732 beschrieben.

EP-A-0 558 158 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Formel $[R_3NH]^+$
45 $[B(C_6H_5)_4]^-$ dargestellt werden. Die Umsetzung eines solchen Salzes mit z.B. Cp_2ZrMe_2 liefert durch Protolyse unter Methanabspaltung intermediär ein Zirkonocenmethyl-Kation. Dieses reagiert über C-

H-Aktivierung zum Zwitterion $\text{Cp}_2\text{Zr}^+-(m\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-BPh}_3^-$ ab. Das Zr-Atom ist dabei kovalent an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings gebunden und wird über agostische Wasserstoffbindungen stabilisiert.

- 5 US-A-5, 348, 299 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Formel $[\text{R}_3\text{NH}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ durch Protolyse dargestellt werden. Die C-H-Aktivierung als Folgereaktion unterbleibt dabei. In der EP-A-0 426 637 wird das Lewis-saure CPh_3^+ Kation zur Abstraktion der Methyl-
- 10 gruppe vom Metallzentrum eingesetzt. Als schwach koordinierendes Anion fungiert $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$.

Eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren fordert eine Heterogenisierung des Katalysatorsystems, um eine entsprechende Morphologie des resultierenden Polymers zu gewährleisten.

15 Die Trägerung von kationischen Metallocen-Katalysatoren auf Basis der oben genannten Borat-Anionen ist in der WO 91/09882 beschrieben. Dabei wird das Katalysatorsystem, durch Aufbringen einer Dialkylmetallocen-Verbindung und einer Brønsted-sauren, quartären

20 Ammonium-Verbindung mit einem nichtkoordinierenden Anion wie Tetrakis(pentafluorphenyl)borat auf einem anorganischen Träger gebildet. Das Trägermaterial wird zuvor mit einer Trialkylaluminium-Verbindung modifiziert.

- 25 Nachteil dieses Trägerungsverfahrens ist, daß nur ein geringer Teil des eingesetzten Metallocens durch Physisorption am Trägermaterial fixiert ist. Bei der Dosierung des Katalysatorsystems in den Reaktor kann das Metallocen leicht von der Trägeroberfläche abgelöst werden. Dies führt zu einer teilweise homogen verlaufen-
- 30 den Polymerisation, was eine unbefriedigende Morphologie des Polymers zur Folge hat. In der WO 96/04319 wird ein Katalysatorsystem beschrieben, in welchem der Cokatalysator kovalent an das Trägermaterial gebunden ist. Dieses Katalysatorsystem weist jedoch eine geringe Polymerisationsaktivität auf, zudem kann die
- 35 hohe Empfindlichkeit der geträgerten kationischen Metallocen-Katalysatoren zu Problemen bei der Einschleusung in das Polymerisationssystem führen.

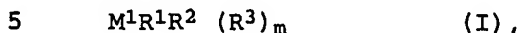
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein chemisches

40 Produkt bereitzustellen, das als Cokatalysator in Katalysatorsystemen eingesetzt werden kann, dabei die positiven Eigenschaften von MAO aufweist und außerdem die physisorbierte oder kovalente Fixierung am Trägermaterial ermöglicht. Das daraus gebildete Katalysatorsystem sollte sowohl vor dem Einschleusen in den Reaktor

45 als auch erst im Polymerisationsautoklaven aktivierbar sein.

3

Die vorliegende Erfindung betrifft somit als Cokatalysator geeignete chemische Produkte, welche erhältlich sind durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (I),



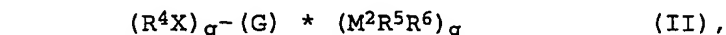
worin

10 R^1, R^2, R^3 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl,

15 M^1 ein Element der II. oder III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, und

m 0 oder 1 bedeuten, wobei m gleich 1 ist, wenn M^1 ein Element der III. Hauptgruppe ist, und m gleich 0 ist, 20 wenn M^1 ein Element der II. Hauptgruppe ist,

mit einer Verbindung der Formel (II),



in der sich an einem Grundkörper G heteroatomhaltige Substituenten $R^4 X$ befinden, worin

30 R^4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl,

35 X ein Element der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

40 G mindestens zweibindiges C_1-C_{20} -Alkylen, C_1-C_{20} -Halogenalkylen, C_1-C_{10} -Alkylenoxy, C_6-C_{40} -Arylen, C_6-C_{40} -Halogenarylen, C_6-C_{40} -Arylenoxy, C_7-C_{40} -Arylalkylen, C_7-C_{40} -Halogenarylalkylen, C_7-C_{40} -Alkylarylen, C_7-C_{40} -Halogenalkylarylen,

45 M^2 ein Element der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente;

4

R⁵, R⁶ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₁-C₁₀-Halogenalkyl,

5

q eine ganze Zahl zwischen 2 und 100, und

g eine ganze Zahl zwischen 1 und 100 ist.

10 Die Erfindung betrifft außerdem das Verfahren zur Herstellung dieses chemischen Produktes durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (I),



15

worin

R¹, R², R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl,

20

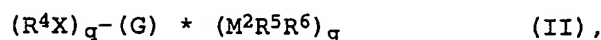
M¹ ein Element der II. oder III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, und

25

m 0 oder 1 bedeuten, wobei m gleich 1 ist, wenn M¹ ein Element der III. Hauptgruppe ist, und m gleich 0 ist, wenn M¹ ein Element der II. Hauptgruppe ist,

30

mit einer Verbindung der Formel (II),



35 in der sich an einem Grundkörper G heteroatomhaltige Substituenten R⁴X befinden,

worin

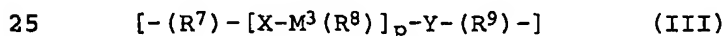
40 R⁴ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl,

45

5

- X ein Element der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,
- 5 G mindestens zweibindiges C₁-C₂₀-Alkylen, C₁-C₂₀-Halogenalkylen, C₁-C₁₀-Alkylenoxy, C₆-C₄₀-Arylen, C₆-C₄₀-Halogenarylen, C₆-C₄₀-Arylenoxy, C₇-C₄₀-Arylalkylen, C₇-C₄₀-Halogenarylalkylen, C₇-C₄₀-Alkylarylen, C₇-C₄₀-Halogenalkylarylen,
- 10 M² ein Element der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,
- R⁵, R⁶ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy,
- 15 C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₁-C₁₀-Halogenalkyl,
- q eine ganze Zahl zwischen 2 und 100, und
- 20 g eine ganze Zahl zwischen 1 und 100 ist.

Die erfindungsgemäßen chemischen Produkte enthalten vorzugsweise die folgenden Gruppen mit der allgemeinen Formel (III),



worin

- R⁷, R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom,
- 30 ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₄₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₄₀-Aryl, C₆-C₄₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl oder
- 35 eine Si(R¹³)₃-Gruppe bedeutet,
- R⁹ gleich oder verschieden von R⁷ und R⁸ ist und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl,
- 40 C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₄₀-Aryl, C₆-C₄₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl, (bevorzugt teilhalogenierte und vollständig halogenierte C₁-C₂₀-Halogenalkyl und C₆-C₄₀-Halogenaryl ha-
- 45 logeniert mit Chlor und Fluor, besonders bevorzugt sind C₆-C₄₀-Halogenaryl halogeniert mit Fluor,)

6

- X gleich oder verschieden ein Element der Gruppe IV., V. oder VI. des Periodensystems der Elemente oder eine NH-Gruppe ist,
- 5 Y gleich oder verschieden ein Element der Gruppe IV., V. oder VI. des Periodensystems der Elemente oder eine NH-Gruppe ist, und
- M³ ein Element der Gruppe IIIa des Periodensystems der
10 Elemente bedeutet.

Die Verbindungen der Formel (III) können untereinander Dimere, Trimere oder höhere Oligomere bilden, die lineare oder käfigartige Strukturen ausbilden können. Dabei sind im allgemeinen k
15 Verbindungen der Formel (III) als Ergebnis von Lewis Säure-Base Wechselwirkungen assoziiert, wobei k eine natürliche Zahl von 1 bis 100 ist.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chemische Verbindungen
20 der allgemeinen Formel (III), worin

- R⁷, R⁸ gleich oder verschieden sind und eine C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₄₀-Halogenalkyl, C₆-C₄₀-Aryl, C₆-C₄₀-Halogenaryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl
25
- R⁹ kann gleich oder verschieden zu R⁷ und R⁸, C₆-C₄₀-Aryl, C₆-C₄₀-Halogenaryl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl, bevorzugt teilhalogenierte und vollständig halogenierte C₁-C₂₀-Halogenalkyl und C₆-C₄₀-Halogenaryl halogeniert mit Chlor und Fluor, besonders bevorzugt sind C₆-C₄₀-Halogenaryl halogeniert mit Fluor,
30
- X gleich oder verschieden ein Element der Gruppe V oder VIa der Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt ein Sauerstoff-, Schwefelatom oder eine NH-Gruppe ist
35
- Y gleich oder verschieden ein Element der Gruppe V oder VIa der Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt ein Sauerstoff-, Schwefelatom oder eine NH-Gruppe ist
40
- 45

7

M³ ein Element Bor oder Aluminium, bevorzugt Aluminium bedeutet und

k eine natürliche Zahl von 1 bis 100 ist.

5

Ganz besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chemische Verbindungen der allgemeinen Formel (III),

worin

10

R⁷, R⁸ gleich oder verschieden sind und eine C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, wie Methyl, Ethyl, Isopropyl, Isobutyl

15

R⁹ ist verschieden zu R⁷ und R⁸, ein teilhalogenierte oder vollständig halogenierte C₆-C₄₀-Halogenaryl, C₇-C₄₀-Halogenarylkyl, , C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl, bevorzugt Fluor, wie Pentafluorophenoxy-, Pentachlorophenoxy-, halogenierte oder teilhalogenierte Biphenyloxy-Gruppen

20

X ein Sauerstoffatom,

Y ein Sauerstoffatom,

25

M³ Aluminium,

k eine natürliche Zahl von 1 bis 100 ist.

30 R⁷ und R⁸ bedeuten besonders bevorzugt Phenyl, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Butyl, Töyl, Biphenyl oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

R⁹ ist besonders bevorzugt eine halogenierte oder perhalogeniert, insbesondere C₆-C₃₀-Arylgruppe wie halogenierte und teilhalogenierte Biphenyle, wie Octafluorobiphenyl, Heptafluorobiphenyl, Hexafluorobiphenyl.

Erfindungsgemäß werden vorzugsweise Verbindungen der Formel (I) eingesetzt, in der R¹, R² und R³ C₁-C₆-Alkyl-Gruppen sind. Hierbei sind R¹, R² und R³ besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl-Gruppen. In Formel (I) ist M¹ vorzugsweise ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Bor oder Aluminium. Ganz besonders bevorzugt ist Aluminium.

45 Besonders bevorzugte Aluminiumverbindungen der Formel (I) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-

8

n-propylaluminium und Triisoprenylaluminium. Hiervon sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium und Triisopropylaluminium besonders bevorzugt.

- 5 Besonders bevorzugte Borverbindungen der Formel (I) sind Triethylboran und Boran mit verzweigten Alkylresten.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (II) enthalten als Grundkörper G bevorzugt teilweise oder vollständig halogeniertes C₁-C₂₀-Halo-
10 genalkylen oder C₆-C₄₀-Halogenarylen, wobei als Halogen Chlor und/oder Fluor verwendet werden. Besonders bevorzugt ist G ein teilweise oder vollständig fluoriertes C₆-C₄₀-Arylen.

- In Formel (II) ist X vorzugsweise Sauerstoff, Stickstoff oder
15 Schwefel, wobei X besonders bevorzugt Sauerstoff oder Schwefel, und ganz besonders bevorzugt Sauerstoff ist. In Formel (II) ist außerdem R⁴ vorzugsweise Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Alkyl, besonders bevorzugt Wasserstoff.

- 20 In Formel (II) nimmt die ganze Zahl q vorzugswerte Werte im Bereich von 1 bis 40, besonders bevorzugt 1 bis 10, an. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist q gleich 2.

- 25 In den Verbindungen der Formel (II) ist M² bevorzugt Silizium, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, insbesondere Sauerstoff. R⁵, R⁶ bedeuten bevorzugt Wasserstoff und C₁-C₂₀-Alkyl, ganz besonders bevorzugt Wasserstoff. Die ganze Zahl g nimmt vorzugsweise Werte im Bereich von 0 bis 10, insbesondere 1 bis 5 und besonders
30 bevorzugt 1 oder 2 an. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist g gleich 1.

- In den Verbindungen der Formel (II) ist (M²R⁵R⁶)_g vorzugsweise Wasser oder ein Alkohol. Besonders bevorzugt sind hierbei Wasser,
35 Methanol, Ethanol und verzweigte Alkohole. Ganz besonders bevorzugt wird Wasser eingesetzt.

- Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (II), in denen G ein teilweise oder vollständig fluorierten C₆-C₄₀-Arylen ist, tragen
40 als Rest R⁴X 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20, ganz besonders bevorzugt zwei bis acht Hydroxylgruppen.

Nicht limitierende Beispiele für die chemischen Verbindungen der Formel (II) sind:

- 4, 4' Dihydroxyoctafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 3' Dihydroxyoctafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 5' Dihydroxyoctafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 6' Dihydroxyoctafluoro-diphenyl * (s*H₂O), 4, 7' Dihydroxyoctafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 8' Dihydroxyoctafluorodiphenyl * (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxyoctafluorodiphenyl * (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxyoctafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 4' Dihydroxyheptafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 3' Dihydroxyheptafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 5' Dihydroxyheptafluoro-diphenyl * (s*H₂O), 4, 6' Dihydroxyheptafluorodiphenyl * (s*H₂O),
- 10 4, 7' Dihydroxyheptafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 8' Dihydroxyheptafluorodiphenyl * (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxyheptafluorodiphenyl * (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxyheptafluoro-diphenyl * (s*H₂O), 4, 4' Dihydroxyhexafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 3' Dihydroxyhexafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 5' Dihydroxyhexafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 6' Dihydroxyhexafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 7' Dihydroxyhexafluoro-diphenyl * (s*H₂O), 4, 8' Dihydroxyhexafluorodiphenyl * (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxyhexafluoro-diphenyl * (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxyhexafluorodiphenyl * (s*H₂O),
- 20 4, 4' Dihydroxypentafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 3' Dihydroxypentafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 5' Dihydroxypentafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 6' Dihydroxypentafluoro-diphenyl * (s*H₂O), 4, 7' Dihydroxypentafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 8' Dihydroxypentafluoro-diphenyl * (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxypentafluorodiphenyl * (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxypentafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 4' Dihydroxyoctachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 3' Dihydroxyoctachlorodiphenyl * (s*H₂O),
- 30 4, 5' Dihydroxyoctachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 6' Dihydroxyoctachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 7' Dihydroxyoctachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 8' Dihydroxyoctachloro-diphenyl * (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxyoctachlorodiphenyl * (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxyoctachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 4' Dihydroxyheptachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 3' Dihydroxyheptachlorodiphenyl * (s*H₂O),
- 35 4, 5' Dihydroxyheptachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 6' Dihydroxyheptachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 7' Dihydroxyheptachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 8' Dihydroxyheptachloro-diphenyl * (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxyheptachlorodiphenyl * (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxyheptachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 4' Dihydroxyhexachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 3' Dihydroxyhexachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 5' Dihydroxyhexachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 6' Dihydroxyhexachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 7' Dihydroxyhexachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 8' Dihydroxyhexachloro-diphenyl * (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxyhexachlorodiphenyl * (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxyhexachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 4' Dihydroxypentachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 3' Dihydroxypentachlorodiphenyl * (s*H₂O),

- phenyl * (s*H₂O), 4, 5' Dihydroxypentachloro-diphenyl * (s*H₂O),
4, 6' Dihydroxypentachlorodiphenyl * (s*H₂O),
- 4, 7' Dihydroxypentachlorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 8' Dihydroxypen-
5 tachlorodiphenyl * (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxypentachlorodiphenyl *
(s*H₂O), 1, 3 Dihydroxypentachloro-diphenyl * (s*H₂O), 1, 8 Dihy-
droxyhexafluoronaphtalin * (s*H₂O), 1, 7 Dihydroxyhexafluoronaph-
talin * (s*H₂O), 1, 6 Dihydroxyhexafluoronaphtalin* (s*H₂O), 1, 7
Dihydroxyhexafluoronaphtalin* (s*H₂O), 1, 5 Dihydroxyhexafluoro-
10 naphtalin* (s*H₂O), 1, 4 Dihydroxyhexafluoronaphtalin* (s*H₂O), 1,
3 Dihydroxyhexafluoro-naphtalin* (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxyhexafluoro-
ronaphtalin* (s*H₂O), 1, 8 Dihydroxyhexachloronaphtalin* (s*H₂O),
1, 7 Dihydroxyhexachloronaphtalin* (s*H₂O), 1, 6 Dihydroxyhexach-
loronaphtalin* (s*H₂O), 1, 7 Dihydroxyhexachloro-naphtalin*
15 (s*H₂O), 1, 5 Dihydroxyhexachloronaphtalin* (s*H₂O), 1, 4 Dihydro-
xyhexachloronaphtalin* (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxyhexachloronaphtalin*
(s*H₂O), 1, 2 Dihydroxyhexachloronaphtalin* (s*H₂O), 1, 8 Dihydro-
xypentafluoro-naphtalin* (s*H₂O), 1, 7 Dihydroxypentafluoronaphta-
lin* (s*H₂O), 1, 6 Dihydroxypentafluoronaphtalin* (s*H₂O), 1, 7
20 Dihydroxypentafluoronaphtalin* (s*H₂O), 1, 5 Dihydroxypentafluoro-
naphtalin* (s*H₂O), 1, 4 Dihydroxypentafluoro-naphtalin, * (s*H₂O)
1, 3 Dihydroxypentafluoronaphtalin* (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxypenta-
fluoronaphtalin* (s*H₂O), 1, 8 Dihydroxytetrakisfluoronaphtalin*
(s*H₂O), 1, 7 Dihydroxytetrakisfluoronaphtalin* (s*H₂O), 1, 6 Di-
25 hydroxytetrakisfluoronaphtalin* (s*H₂O), 1, 7 Dihydroxytetrakis-
fluoronaphtalin* (s*H₂O), 1, 5 Dihydroxytetrakisfluoronaphtalin*
(s*H₂O), 1, 4 Dihydroxytetrakisfluoronaphtalin* (s*H₂O), 1, 3 Di-
hydroxytetrakisfluoronaphtalin* (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxytetrakis-
fluoronaphtalin* (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxy- 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10,
30 11, 12-decafluorotriphenylen* (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxy- 2, 4, 5, 6,
7, 8, 9, 10, 11, 12-decafluorotriphenylen* (s*H₂O), 1, 4 Dihy-
droxy- 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12-decafluorotriphenylen*
(s*H₂O), 1, 5 Dihydroxy- 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12-decafluoro-
rotriphenylen* (s*H₂O), 1, 6 Dihydroxy- 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10,
35 11, 12-decafluorotriphenylen* (s*H₂O), 1, 7 Dihydroxy- 2, 3, 4, 5,
6, 8, 9, 10, 11, 12-decafluorotriphenylen* (s*H₂O), 1, 8 Dihy-
droxy- 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12-decafluorotriphenylen*
(s*H₂O), 1, 9 Dihydroxy- 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12-decafluoro-
rotriphenylen* (s*H₂O), 1, 10 Dihydroxy- 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,
40 11, 12-decafluorotriphenylen* (s*H₂O), 1, 11 Dihydroxy- 2, 3, 4,
5, 6, 7, 8, 9, 10, 12-decafluorotriphenylen* (s*H₂O), 1, 12 Dihy-
droxy- 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12-decafluorotriphenylen*
(s*H₂O), 1, 9 Dihydroxynonafluoroanthracen, 1, 2 Dihydroxynona-
fluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxynonafluoroanthracen*
45 (s*H₂O), 1, 4 Dihydroxynonafluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 5 Dihydro-
xynonafluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 6 Dihydroxynonafluoroanthracen*
(s*H₂O), 1, 7 Dihydroxynonafluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 8 Dihy-

droxynonafluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 9 Dihydroxynonachloroanthra-
 cenen* (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxynonachloroanthracen* (s*H₂O), 1, 4 Di-
 hydroxynonachloroanthracen* (s*H₂O), 1, 5 Dihydroxynonachloroant-
 hracen* (s*H₂O), 1, 6 Dihydroxynonachloroanthracen* (s*H₂O), 1, 7
 5 Dihydroxynonachloroanthracen* (s*H₂O), 1, 8 Dihydroxynonachloro-
 anthracen* (s*H₂O), 1, 9 Dihydroxyoctafluoroanthracen* (s*H₂O), 1,
 2 Dihydroxyoctafluoro-anthracen* (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxyoctafluoro-
 roanthracen* (s*H₂O), 1, 4 Dihydroxyoctafluoroanthracen* (s*H₂O),
 1, 5 Dihydroxyoctafluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 6 Dihydroxyocta-
 10 fluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 7 Dihydroxyoctafluoroanthracen*
 (s*H₂O), 1, 8 Dihydroxyoctafluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 9 Dihy-
 droxyheptafluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxyheptafluoroanthra-
 cenen* (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxyheptafluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 4
 Dihydroxyheptafluoro-anthracen* (s*H₂O), 1, 5 Dihydroxyheptafluoro-
 15 roanthracen* (s*H₂O), 1, 6 Dihydroxyheptafluoroanthracen* (s*H₂O),
 1, 7 Dihydroxyheptafluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 8 Dihydroxyhepta-
 fluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 9 Dihydroxyhexafluoro-anthra-
 cenen* (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxyhexafluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 3 Di-
 hydroxyhexafluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 4 Dihydroxyhexafluoroant-
 20 hracen* (s*H₂O), 1, 5 Dihydroxyhexafluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 6
 Dihydroxyhexafluoroanthracen* (s*H₂O), 1, 7 Dihydroxyhexafluoro-
 anthracen* (s*H₂O), 1, 8 Dihydroxyhexafluoroanthracen* (s*H₂O),
 1, 9 Dihydroxynonafluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxynona-
 25 fluoro-phenanthren* (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxynonafluorophenanthren*
 (s*H₂O), 1, 4 Dihydroxynonafluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 5 Dihy-
 droxynonafluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 6 Dihydroxynonafluorophe-
 nanthren* (s*H₂O), 1, 7 Dihydroxynonafluoro-phenanthren* (s*H₂O),
 1, 8 Dihydroxynonafluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 9 Dihydroxyno-
 30 nachlorophenanthren* (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxynonachlorophenanthren*
 (s*H₂O), 1, 4 Dihydroxynonachlorophenanthren* (s*H₂O), 1, 5 Dihy-
 droxynonachloro-phenanthren* (s*H₂O), 1, 6 Dihydroxynonachlorophe-
 nanthren* (s*H₂O), 1, 7 Dihydroxynonachlorophenanthren* (s*H₂O),
 1, 8 Dihydroxynonachlorophenanthren* (s*H₂O), 1, 9 Dihydroxyocta-
 35 fluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxyoctafluoro-phenanthren*
 (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxyoctafluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 4 Dihy-
 droxyoctafluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 5 Dihydroxyoctafluorophe-
 nanthren* (s*H₂O), 1, 6 Dihydroxyoctafluorophenanthren* (s*H₂O),
 1, 7 Dihydroxyoctafluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 8 Dihydroxyocta-
 40 fluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 9 Dihydroxyheptafluorophenanthren*
 (s*H₂O), 1, 2 Dihydroxyheptafluoro-phenanthren* (s*H₂O), 1, 3 Di-
 hydroxyheptafluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 4 Dihydroxyheptafluoro-
 phenanthren* (s*H₂O), 1, 5 Dihydroxyheptafluorophenanthren*
 (s*H₂O), 1, 6 Dihydroxyheptafluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 7 Dihy-
 45 droxyheptafluoro-phenanthren* (s*H₂O), 1, 8 Dihydroxyheptafluoro-
 phenanthren* (s*H₂O), 1, 9 Dihydroxyhexafluorophenanthren* (s*H₂O),
 1, 2 Dihydroxyhexafluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 3 Dihydroxyhexa-

12

fluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 4 Dihydroxyhexafluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 5 Dihydroxyhexafluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 6 Dihydroxyhexafluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 7 Dihydroxyhexafluorophenanthren* (s*H₂O), 1, 8 Dihydroxyhexafluorophenanthren* (s*H₂O),
 5 4, 5, 4' Trihydroxyheptafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 5, 3' Trihydroxyheptafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 5, 5' Trihydroxyheptafluorodiphenyl * (s*H₂O), 4, 5, 6' Trihydroxyheptafluorodiphenyl * (s*H₂O), 3, 4, 5', 7' Tetrahydroxyhexafluorodiphenyl * (s*H₂O),
 10 3, 4, 6', 8' Tetrahydroxyhexafluorodiphenyl * (s*H₂O), 3, 5, 5', 7 Tetrahydroxyhexafluorodiphenyl * (s*H₂O), 3, 5, 3', 5' Tetrahydroxyhexafluorodiphenyl * (s*H₂O),

wobei s bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14,
 15 15, 16, 17, 18, 19, 20 sein kann.

Die Erfindung betrifft außerdem ein geträgertes Katalysatorsystem, in welchem die durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (I) und Verbindungen der Formel (II) erhältlichen chemischen Produkte als Cokatalysator eingesetzt werden und ein Verfahren zur Herstellung dieses Katalysatorsystems. Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation, in dem die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eingesetzt werden.

25

Die erfindungsgemäße Umsetzung von Verbindungen der Formel (I) und Verbindungen der Formel (II) zum erfindungsgemäßen chemischen Produkt erfolgt im allgemeinen nach folgender Vorgehensweise.

30 Zunächst können eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) in einem Reaktionsgefäß vorgelegt werden. Die Verbindungen können entweder in einem Lösungsmittel gelöst oder suspendiert sein, oder aber auch in Substanz vorliegen. Als Lösungsmittel dienen aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie n-Pentan,
 35 Isopentan, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Isododekan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan, Petrolether, Toluol, Benzol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, 1,2,3-Trimethylbenzol, 1,2,4-Trimethylbenzol, 1,2,5-Trimethylbenzol, 1,3,5-Trimethylbenzol, Ethylbenzol, Propylbenzol etc. sowie Ether, wie Diethylether, Methyl-tert-butylether, Dimethoxyethan, Diisopropylether, Di-n-butylether, Anisol oder deren
 40 Mischungen. Besonders bevorzugt sind hiervon aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, 1,2,3-Trimethylbenzol, 1,2,4-Trimethylbenzol, 1,2,5-Trimethylbenzol und 1,3,5-Trimethylbenzol. Die Vorlage erfolgt im allgemeinen
 45 bei Temperaturen zwischen -100°C und 300°C, bevorzugt zwischen -80°C und 200°C, insbesondere bevorzugt bei Temperaturen zwischen

13

20°C und 150°C. Die Verbindung der Formel (I) liegt vorteilhafterweise in flüssiger Phase vor.

Anschließend kann die Zugabe einer oder mehrerer Verbindungen der Formel (II) erfolgen. Die Verbindungen der Formel (II) können ebenfalls in einem Lösungsmittel gelöst oder suspendiert sein aber auch in Substanz vorliegen. Als Lösungsmittel dienen die bereits oben beschriebenen, vorzugsweise wird das gleiche Lösungsmittel verwendet. Die Zugabe kann über einen Zeitraum von 1 Minute bis zu 96 Stunden erfolgen. Bevorzugt ist eine Zugabe innerhalb von 10 Minuten bis zu 8 Stunden. Die Temperatur der Vorlage liegt bei der Zugabe zwischen -100°C und 200°C. Bevorzugt sind Temperaturen zwischen -80°C und 150°C. Besonders bevorzugt sind Temperaturen zwischen 20°C und 150°C. Die Temperatur wird im allgemeinen so gewählt, daß zumindest ein Reaktionspartner in flüssiger Phase vorliegen. Die anschließende Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise im Temperaturbereich von 20°C bis 150°C. Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder bei erhöhtem Druck durchgeführt werden, was jedoch entsprechende Reaktoren voraussetzt. Das molare Verhältnis, in dem die Verbindungen der Formel (I) und (II) zusammengegeben werden, bezogen auf eingesetzter Menge M^1 der Verbindungen der Formel (I), liegt im allgemeinen zwischen 1 : 1000 und 1 : 0.01.

Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis zwischen Verbindungen der Formel (I) und (II) zu eingesetzter Menge M^1 , gemäß Formel (I), zwischen 1 : 100 und 1 : 0.1. Besonders bevorzugt ist eine stöchiometrische Umsetzung bezogen auf die Verbindungen der Formel (I) und (II). Das Molverhältnis hängt hierbei von der Zahl g der Gruppen ($M^2R^5R^6$) ab. Die hier gemachten Angaben gehen von einem Wert von 1 für g aus. Bei höheren Werten für g kann entsprechend weniger Verbindung (II) eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung der als Cokatalysatoren geeigneten Produkte, bei dem Verbindungen der Formel (I) mit Verbindungen der Formel (II) umgesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Katalysatorsystem, welches vorzugsweise

A) mindestens eine Organoübergangsmetallverbindung,

B) optional mindestens ein Hauptgruppenalkyl,

C) optional mindestens eine Trägerkomponente, und

D) mindestens ein durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (I) mit Verbindungen der Formel (II) erhältlich chemisches Produkt, das vorzugsweise Verbindungen der Formel (III) enthält,

5

umfaßt.

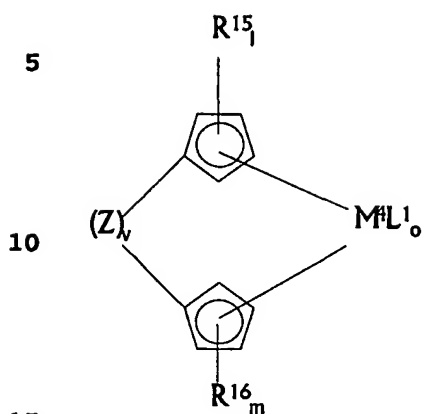
Als Organoübergangsmetallverbindung A) werden vorzugsweise Metallocenverbindungen eingesetzt. Diese können z.B. verbrückte oder
10 unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie beispielsweise in EP-A-0 129 368, EP-A-0 561 479, EP-A-0 545 304 und EP-A-0 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe, die beispielsweise in EP-A-0 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkom-
15 plexe wie beispielsweise in EP-A-0 632 063 beschrieben, π -Ligand-substituierte Tetrahydropentalene wie beispielsweise in EP-A-0 659 758 beschrieben oder π -Ligand-substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben. Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden, in denen der
20 komplexierende Ligand keine Cyclopentadienyl-Liganden enthält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. und IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z.B. bei D.H. McConville, et al, Macromolecules, 1996, 29, 5241 und D.H. McConville, et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008 beschrieben
25 sind. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Ni^{2+} oder Pd^{2+} Komplexe), wie sie von Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414 und , Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 beschrieben sind, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-Bis(imino)pyri-
30 dyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Co^{2+} oder Fe^{2+} Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und Gibson et al, Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben sind, einsetzen. Weiterhin können Metallocenverbindungen eingesetzt werden, deren komplexierender Ligand
35 Heterocyclen enthält. Beispiele hierfür sind in WO 98/22486 beschrieben.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel (IV),

40

45

(IV)



worin

M^4 ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,

20

R^{15} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder $Si(R^{17})_3$ sind, worin R^{17} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl, oder R^{15} eine C_1 - C_{30} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{25} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, C_7 - C_{30} -Arylalkyl, C_7 - C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1 - C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6 - C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7 - C_{30} -Alkylaryl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R^{15} können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R^{15} und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4 - C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

35

R^{16} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder $Si(R^{18})_3$ sind, worin R^{18} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{14} -Aryl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_8 - C_{40} -Arylalkenyl, oder R^{16} eine C_1 - C_{30} - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{25} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2 - C_{25} -Alkenyl, C_3 - C_{15} -Alkylalkenyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_5 - C_{24} -Heteroaryl, C_5 - C_{24} -Alkylheteroaryl, C_5 - C_{24} -Alkylhetero-

45

16

- ryl C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹⁶ können so
- 5 miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹⁶ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- l gleich 5 für v = 0, und l gleich 4 für v = 1 ist,
- 10 m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,
- L¹ gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl oder
- 15 C₆-C₁₀-Aryl, ein Halogenatom, oder OR¹⁹, SR¹⁹, OSi(R¹⁹)₃, Si(R¹⁹)₃, P(R¹⁹)₂ oder N(R¹⁹)₂ bedeuten, worin R¹⁹ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀ Arylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀ Arylgruppe sind, oder L¹ sind eine Toluolsulfonyl-,
- 20 Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,
- o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,
- 25 Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.
- Beispiele für Z sind Gruppen M⁵R²⁰R²¹, worin M⁵ Kohlenstoff, Silizium, Germanium Bor oder Zinn ist und R²⁰ und R²¹ gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z
- gleich CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, (C₆H₅)₂Ge,
- 35 (CH₃)₃Si-Si(CH₃)(C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂, MeSi-Si(Me)₃
- o-C₆H₄ oder 2,2'-(C₆H₄)₂, sowie 1,2-(1-methyl-ethandiyl)-, 1,2-(1,1-dimethyl-ethandiyl)- und 1,2(1,2-dimethyl-ethandiyl)-Brücken. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R¹⁵ und/
- 40 oder R¹⁶ ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.
- Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (IV), insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie
- 45 einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie

17

C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (IV) können
5 als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

10

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

45

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

18

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zirkonium-dichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5 diisopropyl-indenyl)zirkonium-
5 dichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlo-
rid
15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlo-
rid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkonium-
20 dichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl)zir-
koniumdichlorid
- 25 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoni-
umdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkonium-
dichlorid
30 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-inde-
nyl)zirkoniumdi-chlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-inde-
35 nyl)zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4- -acenaphth-indenyl)zirko-
niumdichlorid
- 40 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkonium-
dichlorid
- 45 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 1,4-Butandiylbis (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis (2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 1,4-Butandiylbis (2-methyl-4-isopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 1,4-Butandiylbis (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 1,2-Ethandiylbis (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis (2,4,7-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 1,2-Ethandiylbis (2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 1,4-Butandiylbis (2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
- 20 [4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
- [4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium
- 25 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 30 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium
- [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium
- 35 [4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 4-(η^5 -3'-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 40 4-(η^5 -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan
- 45 4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

20

4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium

(Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-
5 dichlorotitan

(Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-
dichlorotitan-dichlorotitan

10 (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-
dichlorotitan

(Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-
dichlorotitan

15

(Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-
dichlorotitan

Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

20

Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

25 Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium

Tetrachloro-[2-[bis(η^5 -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η^5 -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-zirkonium
30

Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium
35

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

45

21

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

30

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

40 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdiethyl

45

22

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl) zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) hafnuimdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) titandichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

23

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

45

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

25

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumbis(dimethylamid)

10 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdibenzyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdimethyl

15

Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) hafniumdichlorid

Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) titandichlorid

25 Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) titandichlorid

Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdibenzyl

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) hafniumdibenzyl

45 Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) titandibenzyl

26

- Ethylidenbis (2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Ethylidenbis (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) hafniumdi-
5 methyl
- Ethylidenbis (2-n-propyl-4--phenyl)-indenyl) titandimethyl
- Ethylidenbis (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonium-
10 bis (dimethylamid)
- Ethylidenbis (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) hafnium-
bis (dimethylamid)
- 15 Ethylidenbis (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) titan-
bis (dimethylamid)
- Methylethylidenbis (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zir-
koniumdichlorid
- 20 Methylethylidenbis (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) haf-
niumdichlorid
- Phenylphosphandiyl (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zir-
25 koniumdichlorid
- Phenylphosphandiyl (2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)
zirkoniumdichlorid
- 30 Phenylphosphandiyl (2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)
zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-
phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-
phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methyl-
40 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-me-
thyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-me-
thyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

27

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

28

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

29

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45

30

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

31

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

32

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

33

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

34

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45

36

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

37

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

38

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

41

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

42

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 20 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

44

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 20 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5,6-di-hydro-4-azapentalen) (2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid

- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-n-butyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Ethyliden (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen) (2-n-propyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

45

Dimethylgermyldiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methylethyliden (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2,6-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(6'-tert-butyl-naphthyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(6'-tert-butylanthracenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-phosphapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Diphenylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Methylphenylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methyliden (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylmethylen (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Diphenylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 Diphenylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

45

47

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methylindenyl)
5 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methylindenyl)
zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid
20 koniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (indenyl)
35 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (indenyl)
zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

45

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

50

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

51

Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-5-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid
15

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) zirkoniumdichlorid
20

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis (2,5-dimethyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2,5-dimethyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid
35

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-5-thiapentalen) zirkoniumdichlorid
40

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-6-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) zirkoniumdichlorid
45

52

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

5

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

15

Des weiteren sind die Metallocene, bei denen das Zirkoniumfragment "-zirkonium-dichlorid" die Bedeutungen

Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat)

20

Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-phenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat)

25 Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-sec.-butyl-phenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,3-di-methylphenolat)

30

Zirkonium-monochloro-mono-(2,5-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methylphenolat)

35 Zirkonium-monochloro-mono-(3,4-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-monophenolat

40

Zirkonium-monochloro-mono-(2-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3-methylphenolat)

45 Zirkonium-monochloro-mono-(4-methylphenolat)

53

- Zirkonium-monochloro-mono- (2-ethylphenolat)
- Zirkonium-monochloro-mono- (3-ethylphenolat)
- 5 Zirkonium-monochloro-mono- (4-ethylphenolat)
- Zirkonium-monochloro-mono- (2-sec.-butylphenolat)
- Zirkonium-monochloro-mono- (2-tert.-butylphenolat)
- 10 Zirkonium-monochloro-mono- (3-tert.-butylphenolat)
- Zirkonium-monochloro-mono- (4-sec.-butylphenolat)
- 15 Zirkonium-monochloro-mono- (4-tert.-butylphenolat)
- Zirkonium-monochloro-mono- (2-isopropyl-5-methylphenolat)
- Zirkonium-monochloro-mono- (4-isopropyl-3-methylphenolat)
- 20 Zirkonium-monochloro-mono- (5-isopropyl-2-methylphenolat)
- Zirkonium-monochloro-mono- (5-isopropyl-3-methylphenolat)
- 25 Zirkonium-monochloro-mono- (2,4-bis- (2-methyl-2-butyl) -phenolat)
- Zirkonium-monochloro-mono- (2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenolat)
- Zirkonium-monochloro-mono- (4-nonylphenolat)
- 30 Zirkonium-monochloro-mono- (1-naphtholat)
- Zirkonium-monochloro-mono- (2-naphtholat)
- 35 Zirkonium-monochloro-mono- (2-phenylphenolat)
- Zirkonium-monochloro-mono- (tert. butoxid)
- Zirkonium-monochloro-mono- (N-methylanilid)
- 40 Zirkonium-monochloro-mono- (2-tert.-butylanilid)
- Zirkonium-monochloro-mono- (tert.-butylamid)
- 45 Zirkonium-monochloro-mono- (di-iso.-propylamid)

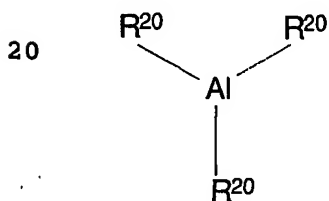
Zirkonium-monochloro-mono-methyl

Zirkonium-monochloro-mono-benzyl

- 5 Zirkonium-monochloro-mono-neopentyl, hat, Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Metallocene.

Weiterhin bevorzugt sind die entsprechenden Zirkoniumdimethyl-
10 Verbindungen, die entsprechenden Zirkonium- η^4 -Butadien-Verbindun-
gen.

Das bevorzugte erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält minde-
stens ein Hauptgruppenalkyl B), wobei B) besonders bevorzugt
eine Verbindung der Formel (V) ist, meist eine Organometallver-
15 bindung, die in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis mit
Verbindungen der Formel (III) und (IV) umgesetzt werden kann.



(V)

Die Reste R^{20} in Formel (V) können gleich oder verschieden sein
30 und ein Halogenatom, ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoff-
haltige Gruppe, bevorzugt C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl,
 C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogena-
rylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl, bedeuten.
Bevorzugt für R^{20} sind C_1 - C_6 -Alkyl-Gruppen, besonders bevorzugt
35 für R^{20} sind C_1 - C_4 -Alkyl-Gruppen.

Zur Umsetzung von Verbindungen der Formel (III) und (IV) mit Ver-
bindungen der Formel (V) können diese in einem Lösungsmittel ge-
löst oder suspendiert sein. Die Umsetzung kann aber auch in Sub-
40 stanz erfolgen. Als Lösungsmittel dienen die bereits oben be-
schriebenen, vorzugsweise wird das gleiche Lösungsmittel verwen-
det. Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen über einen Zeitraum von
1 Minute bis zu 96 Stunden. Bevorzugt ist eine Umsetzung inner-
halb von 10 Minuten bis zu 8 Stunden. Die Temperatur der Vorlage
45 liegt bei der Zugabe zwischen -100°C und 200°C . Bevorzugt sind
Temperaturen zwischen -80°C und 150°C . Besonders bevorzugt sind
Temperaturen zwischen 20°C und 150°C . Die Temperatur wird so ge-

wählt, daß zumindest ein Reaktionspartner in flüssiger Phase vorliegen. Die anschließende Reaktionstemperatur liegt in einem bevorzugten Temperaturbereich zwischen 20°C und 150°C. Desweiteren kann die Umsetzung unter Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, was jedoch entsprechende Reaktoren voraussetzt. Das molare Verhältnis, in dem die Verbindungen der Formel (III) und (IV) mit der chemischen Verbindung der Formel (V) zusammengegeben werden, liegt, bezogen auf eingesetzter Menge M³ oder M⁴ der Verbindungen der Formel (III) und (IV), zwischen 1000 : 1 und 0.01 : 1.

Bevorzugt ist ein molares Verhältnis zwischen Verbindungen der Formel (III) und (IV) mit der chemischen Verbindung der Formel (V), bezogen auf eingesetzte Menge M³ oder M⁴ der Verbindungen der Formel (III) und (IV), zwischen 100 : 1 und 1 : 1.

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird ein Mol-Verhältnis Aluminium : M⁴ zwischen den Verbindungen der Formeln (III) und der Formel (IV) von 10000 bis 0.01 eingesetzt. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1000 bis 0.1, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 100 bis 1 eingesetzt. Hierzu kann eine Verbindung der Formel (V) in einem Mol-Verhältnis Al : M⁴ von 10000 bis 0.01 zusätzlich zugegeben werden. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1000 bis 0.1, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 100 bis 1 eingesetzt.

Die Verbindungen können in jeder denkbaren Kombination miteinander in Kontakt gebracht werden. Eine mögliche Verfahrensweise ist, daß eine Organoübergangsmetallverbindung der Formel (IV) in einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether gelöst bzw. suspendiert wird. Danach wird eine Verbindung der Formel (V) in gelöster bzw. in suspensierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10°C und + 200°C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Im Anschluß daran wird eine Organoaluminiumverbindung der Formel (III) entweder in Substanz oder in gelöster bzw. in suspensierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10°C und + 200°C, wobei eine Temperatur zwischen 0°C und 50°C bevorzugt wird. Die einzelnen Komponenten können auch nacheinander, in beliebiger Reihenfolge, in den Polymerisationskessel eingegeben werden.

Wahlweise kann das erfindungsgemäße Katalysatorsystem auch geträgert eingesetzt werden. Dazu kann das erfindungsgemäße Katalysatorsystem mit einer Trägerkomponente umgesetzt werden.

- 5 Das bevorzugte erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält eine Trägerkomponente C), die ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerter Feststoff sein kann. Bevorzugt sind insbesondere poröse Träger wie Talk, anorganische Oxide, Mischoxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).
- 10 Geeignete anorganische Oxide finden sich in der II-VI Hauptgruppe des Periodensystems und der III-IV Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden
- 15 Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, ZrO₂, TiO₂ oder B₂O₃.
- 20 Die verwendeten Trägermaterialien weisen im allgemeinen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 µm, einem Porenvo-
- 25 lumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.
- 30 Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösungsmittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silica-
- 35 gel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000°C, vorzugsweise zwi-
- 40 schen 200 und 800°C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der
- 45 Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

- Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem
- 5 Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan,
- 10 Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter
- 15 Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösungsmittel mit dem Inertisierungsmittel in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, He-
- 20 xan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 25°C und 120°C, bevorzugt zwischen 50°C und 70°C. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung kann das Träger-
- 25 material durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten zuvor beschriebenen inerten Lösemitteln gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet werden.
- 30 Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen be-
- 35 freit werden.

Zur Trägerung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird die oben hergestellte Katalysatormischung mit einem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösungsmittel

40 entfernt und das resultierende geträgerte Metallocen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, enthaltend vorzugsweise mindestens eine Organometallkomponente der Formel (V). Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R_m-CH=CH-R_n$ polymerisiert, worin R_m und R_n gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen, bedeuten, und R_m und R_n zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 - 40, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Propen oder Ethen homopolymerisiert, oder Propen mit Ethen und/oder mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Hexen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, Norbornadien, Ethyliden-norbornen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethen/Propen-Copolymere oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von -60°C bis 300°C , bevorzugt 50°C bis 200°C , ganz besonders bevorzugt 50°C - 80°C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 64 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z.B. einem Aluminium-, Magnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird dem Monomeren oder Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomeren von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können.

nen. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, 5 falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösungsmittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der 10 Vorteil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option bietet, das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reaktor zu bilden. Dadurch wird verhindert, daß beim Einschleusen des luftempfindlichen Katalysators zum Teil Zersetzung eintritt.

15 Weiterhin kann erfindungsgemäß ein Additiv wie ein Antistatikum verwendet werden, z.B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Polymers.

Generell können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der 20 N-Stearylthranilsäure, die in DE-A-3,543,360 beschreiben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z.B. C₁₂- bis C₂₂- Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Polyethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in 25 EP-A-0,107,127 angegeben.

Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz 30 der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.

Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis® 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, 35 einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂ sowie Dec-1-en oder ASA®-3 der Fa. Shell und ARU5R® 163 der Firma ICI können ebenfalls verwendet werden.

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Stadis® 450 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% 40 dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z.B. der Formel IV) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken. 45

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem dargestellten Polymere zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornanteile auf. Bei der Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

5

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre) geeignet.

10

Die zuvor allgemein beschriebene Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen, die auf Physisorption oder kovalenter Trägerung basieren. Die in beiden Methoden angewandte Reihenfolge der Schritte

15 sei nachfolgend beschrieben:

Methode 1 (Physisorption):

Im Schritt 1 wird ein anorganisches Trägermaterial (C) mit einer
20 Metallverbindung der Formel (V) umgesetzt. Vorzugsweise wird die Metallverbindung der allgemeinen Formel (V) als Lösung zu einer Suspension des Trägers gegeben. Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel sind die unter B beschriebenen zu verwenden. Die Menge an Metallverbindungen der Formel (V) kann in weiten Grenzen variieren,
25 die Mindestmenge richtet sich nach der Anzahl der Hydroxygruppen des Trägers. Temperatur, Reaktionszeiten und Drücke sind an sich unkritisch, bevorzugt sind die unter Methode 2 beschriebenen Temperaturen und Reaktionszeiten. Es hat sich als geeignet erwiesen, nach Trägervorbehandlung die überschüssige Metallverbindung der
30 Formel (V) durch Auswaschen, beispielsweise mit Kohlenwasserstoffen wie Pentan, Hexan, Ethylbenzol oder Heptan, zu entfernen und den Träger zu trocknen.

Dieses Material wird nun im Schritt 2 mit einem Metallocenkomplex
35 der Formel (IV) und einer oder mehreren der erfindungsgemäßen Verbindungen, die vorzugsweise Verbindungen der Formel III enthalten, umgesetzt. Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

40 Die Bedingungen für die Umsetzung des Metallocenkomplexes mit der erfindungsgemäßen Verbindung sind an sich unkritisch, bevorzugt arbeitet man in Lösung, wobei als Lösungsmittel insbesondere Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, geeignet sind.

45

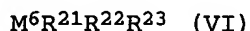
Eine Menge von 0.1 bis 10 Gew.-% an Metallocenkomplex, bezogen auf das anorganische Trägermaterial, ist besonders geeignet. Die Bedingungen für diese Umsetzung sind ebenfalls nicht kritisch. Temperaturen im Bereich von 20 bis 80°C und Reaktionszeiten im Bereich von 0.1 bis 20 Stunden haben sich als besonders geeignet erwiesen.

In einem weiteren Schritt 3 wird das nach Schritt 2 erhaltene Material mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel (V) umgesetzt. Diese Aktivierung kann zu einem beliebigen Zeitpunkt, d. h. vor, bei oder nach der Dosierung des nach Schritt 2 erhaltenen Materials in den Reaktor, erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Aktivierung nach der Dosierung des nach Schritt 2 erhaltenen Materials im Reaktor.

Die erfindungsgemäßen chemischen Produkte, insbesondere solche, die Verbindungen der Formel (III) enthalten, zeichnen sich bei Verwendung als Cokatalysatoren in der Olefinpolymerisation insbesondere durch eine hohe Aktivität aus. Außerdem können sie lange gelagert werden; sie sind nicht pyrophor und gut löslich.

Methode 2 (Kovalente Trägersung)

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann zusätzlich noch eine Lewis Base der Formel (VI) enthalten



worin

30

M^6 für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

R^{21} , R^{22} , R^{23} gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_6 - C_{40} -Halogenaryl-, C_7 - C_{40} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{40} -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R^{21} , R^{22} und R^{23} über C_2 - C_{20} -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können, wobei mindestens ein Rest R^{21} , R^{22} oder R^{23} kein Wasserstoffatom oder keine lineare Alkylkette darstellt.

Bevorzugt sind Lewis-Basen der Formel (VI), worin R^{21} , R^{22} und R^{23} gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_6 - C_{40} -Halogenaryl-, C_7 - C_{40} -Alkylaryl- oder C_7 - C_{40} -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei

62

gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R^{21} , R^{22} und R^{23} über C_2 - C_{20} -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können und wobei mindestens ein Rest R^{21} , R^{22} und R^{23} für einen Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder aromatische Gruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe P, O, S, N enthalten kann, steht. Bevorzugt steht mindestens ein Rest R^{21} , R^{22} und R^{23} für eine Alkyl-Aryl-Gruppe, insbesondere für eine benzyllische Gruppe.

10 Bevorzugt ist M^6 Stickstoff.

Nicht limitierende Beispiele für Lewis-Basen der Formel (VI) sind:

15 N, N-Dimethylcyclohexylamin, N, N-Diethylcyclohexylamin, N, N-Dimethylisopropylamin, N, N-Diethylbenzylamin, N, N-Dimethyl-p-toluidinamin, N, N-Diethyl-p-toluidinamin, N, N-Dimethylbenzylamin, N, N-Diethylisopropylamin, N, N-Diisopropylmethylamin, N, N-Diisopropylethylamin, N, N-Dimethylcyclopentylamin, N, N-Dimethylcycloheptenylamin, N, N-Dimethylcyclooctanylamin, N, N-Dimethylnonanoylamin, N, N-Diethylcyclopentylamin, N, N-Diethylcycloheptenylamin, N, N-Diethylcyclooctanylamin, N, N-Diethylnonanoylamin

N-Benzyl dimethylamin, N-Benzyl diethylamin, N-Benzylbutylamin, N-Benzyl tert.-butylamin, N'-Benzyl-N,N-dimethylethylendiamin, N-Benzylethylendiamin, N-Benzylisopropylamin, N-Benzylmethylamin, N-Benzylethylamin, N-Benzyl-1-phenylethylamin, N-Benzyl-2-phenylethylamin, oder N-Benzylpiperazin

30 N,N-Dimethylisopropylamin, N,N-Dimethyl-2-butylamin, N,N-Dimethyl-isobutylamin, N,N-Dimethyl-2-pentylamin, N,N-Dimethyl-3-pentylamin, N,N-Dimethyl-2-methylbutylamin, N,N-Dimethyl-3-methylbutylamin, N,N-Dimethyl-cyclopentylamin, N,N-Dimethyl-2-hexylamin, N,N-Dimethyl-3-hexylamin, N,N-Dimethyl-2-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-3-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-4-methylpentylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylbutylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, N,N-Dimethyl-2-heptylamin, N,N-Dimethyl-3-heptylamin, N,N-Dimethyl-4-heptylamin, N,N-Dimethyl-2-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-3-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-4-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-5-methylhexylamin, N,N-Dimethyl-2-ethylpentylamin, N,N-Dimethyl-3-ethylpentylamin, N,N-Dimethyl-2-propylbutylamin, N,N-Dimethyl-cycloheptylamin, N,N-Dimethyl-methylcyclohexylamin, N,N-Dimethyl-benzylamin, N,N-Dimethyl-2-octylamin, N,N-Dimethyl-3-octylamin

N,N-Dimethyl-4-octylamin, N,N-Dimethyl-2-methylheptylamin, N,N-Di-
 methyl-3-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-4-methylheptylamin,
 N,N-Dimethyl-5-methylheptylamin, N,N-Dimethyl-6-methylheptylamin,
 N,N-Dimethyl-2-ethylhexylamin, N,N-Dimethyl-3-ethylhexylamin,
 5 N,N-Dimethyl-4-ethylhexylamin, N,N-Dimethyl-2-propylpentylamin,
 N,N-Dimethyl-cyclooctylamin, N,N-Dimethyl-dimethylcyclohexylamin,
 N,N-Diethylisopropylamin, N,N-Diethyl-2-butylamin, N,N-Diethyl-
 isobutylamin, N,N-Diethyl-2-pentylamin, N,N-Diethyl-3-pentylamin,
 N,N-Diethyl-2-methylbutylamin, N,N-Diethyl-3-methylbutylamin,
 10 N,N-Diethyl-cyclopentylamin, N,N-Diethyl-2-hexylamin, N,N-Die-
 thyl-3-hexylamin, N,N-Diethyl-2-methylpentylamin, N,N-Die-
 thyl-3-methylpentylamin, N,N-Diethyl-4-methylpentylamin, N,N-Die-
 thyl-2-ethylbutylamin, N,N-Diethyl-cyclohexylamin, N,N-Die-
 thyl-2-heptylamin, N,N-Diethyl-3-heptylamin, N,N-Diethyl-4-hepty-
 15 lamin, N,N-Diethyl-2-methylhexylamin, N,N-Diethyl-3-methylhexyla-
 min, N,N-Diethyl-4-methylhexylamin, N,N-Diethyl-5-methylhexyla-
 min, N,N-Diethyl-2-ethylpentylamin, N,N-Diethyl-3-ethylpentylamin,
 N,N-Diethyl-2-propylbutylamin, N,N-Diethyl-cycloheptylamin,
 N,N-Diethyl-methylcyclohexylamin, N,N-Diethyl-benzylamin,
 20 N,N-Diethyl-2-octylamin, N,N-Diethyl-3-octylamin, N,N-Die-
 thyl-4-octylamin, N,N-Diethyl-2-methylheptylamin, N,N-Die-
 thyl-3-methylheptylamin, N,N-Diethyl-4-methylheptylamin, N,N-Die-
 thyl-5-methylheptylamin, N,N-Diethyl-6-methylheptylamin, N,N-Die-
 thyl-2-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-3-ethylhexylamin, N,N-Die-
 25 thyl-4-ethylhexylamin, N,N-Diethyl-2-propylpentylamin, N,N-Die-
 thyl-cyclooctylamin, N,N-Diethyl-dimethylcyclohexylamin, N-Me-
 thyl-N-Ethyl-isopropylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-butylamin, N-Me-
 thyl-N-Ethyl-isobutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-pentylamin, N-Me-
 thyl-N-Ethyl-3-pentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylbutylamin, N-
 30 Methyl-N-Ethyl-3-methylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cyclopentyla-
 min, N-Methyl-N-Ethyl-2-hexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-hexylamin,
 N-Methyl-N-Ethyl-2-methylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-methyl-
 pentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-methylpentylamin, N-Methyl-N-
 Ethyl-2-ethylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cyclohexylamin, N-Me-
 35 thyl-N-Ethyl-2-heptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-heptylamin

N-Methyl-N-Ethyl-4-heptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylhexylamin

N-Methyl-N-Ethyl-3-methylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-methylhe-
 40 xylamin, N-Methyl-N-Ethyl-5-methylhexylamin, N-Methyl-N-
 Ethyl-2-ethylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-ethylpentylamin, N-
 Methyl-N-Ethyl-2-propylbutylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cycloheptyla-
 min, N-Methyl-N-Ethyl-methylcyclohexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-ben-
 zylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-octylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-octyla-
 45 min, N-Methyl-N-Ethyl-4-octylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-methylhep-
 tylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-methylheptylamin, N-Methyl-N-
 Ethyl-4-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-5-methylheptylamin, N-

Methyl-N-Ethyl-6-methylheptylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-ethylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-3-ethylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-4-ethylhexylamin, N-Methyl-N-Ethyl-2-propylpentylamin, N-Methyl-N-Ethyl-cyclooctylamin, N-Methyl-N-Ethyl-dimethylcyclo-

5 hexylamin, N-Methyl-diisopropylamin, N-Methyl-bis(2-butyl)amin, N-Methyl-bis(isobutyl)amin, N-Methyl-bis(2-pentyl)amin, N-Methyl-bis(3-pentyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylbutyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylbutyl)amin, N-Methyl-dicyclopentylamin, N-Methyl-bis(2-hexyl)amin, N-Methyl-bis(3-hexyl)amin, N-Methyl-bis(2-me-

10 thylpentyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylpentyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylbutyl)amin, N-Methyl-dicyclohexylamin, N-Methyl-bis(2-heptyl)amin, N-Methyl-bis(3-heptyl)amin, N-Methyl-bis(4-heptyl)amin, N-Methyl-bis(2-me-

15 thylhexyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(5-methylhexyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylpentyl)amin, N-Methyl-bis(3-ethylpentyl)amin, N-Methyl-bis(2-propylbutyl)amin, N-Methyl-bis(cycloheptyl)amin, N-Methyl-bis(methylcyclohexyl)amin, N-Methyl-dibenzylamin, N-Methyl-bis(2-octyl)amin, N-Methyl-bis(3-octyl)amin, N-Methyl-

20 bis(4-octyl)amin, N-Methyl-bis(2-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(3-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(4-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(5-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(6-methylheptyl)amin, N-Methyl-bis(2-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(3-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(4-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(2-propylpentyl)amin,

25 N-Methyl-bis(cyclooctyl)amin, N-Methyl-bis(dimethylcyclohexyl)amin, N-Ethyl-diisopropylamin, N-Ethyl-bis(2-butyl)amin, N-Ethyl-bis(isobutyl)amin, N-Ethyl-bis(2-pentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-pentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylbutyl)amin, N-Ethyl-dicyclopentylamin, N-Ethyl-

30 bis(2-hexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-hexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylbutyl)amin, N-Ethyl-dicyclohexylamin, N-Ethyl-bis(2-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(3-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(4-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylhexyl)amin, N-

35 Ethyl-bis(3-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(5-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-ethylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-propylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(cycloheptyl)amin, N-Ethyl-bis(methylcyclohexyl)amin, N-Ethyl-di(benzyl)amin, N-Ethyl-bis(2-octyl)amin, N-Ethyl-

40 bis(3-octyl)amin, N-Ethyl-bis(4-octyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(5-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(6-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(4-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-

45 bis(2-propylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(cyclooctyl)amin, N-Ethyl-bis(dimethylcyclohexyl)amin.

65

Im Schritt 1 von Methode 2 wird ein anorganisches Trägermaterial (C) mit einer Lewis-Base der Formel (VI) umgesetzt. Vorzugsweise wird die Lewisbase der allgemeinen Formel (VI) als Lösung zu einer Suspension des Trägers gegeben. Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel sind insbesondere Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol geeignet. Die Menge an Lewis Base der Formel (VI) kann in weiten Grenzen variieren, die Mindestmenge richtet sich nach der Anzahl der Hydroxygruppen des Trägers. Es hat sich als geeignet erwiesen, nach Trägervorbehandlung das Trägermaterial feucht in Schritt 2 einzusetzen.

Dieses Material wird nun in Schritt 2 mit einer oder mehreren der erfindungsgemäßen chemischen Verbindungen, die vorzugsweise Verbindungen der Formel (III) enthalten, umgesetzt. Es hat sich als geeignet erwiesen, nach Schritt 2 die überschüssige Lewis-Base der Formel (VI) durch Auswaschen, beispielsweise mit Kohlenwasserstoffen wie Pentan, Hexan, Ethylbenzol oder Heptan, zu entfernen und den Träger zu trocknen.

Der so hergestellte kovalent geträgerte Cokatalysator wird in Schritt 3 mit einer Reaktionsmischung, bestehend aus der metallorganischen Verbindung der Formel (IV) und einem Aluminiumalkyl der Formel (V), in Kontakt gebracht. Bevorzugt führt man die Umsetzung in Lösung durch, wobei als Lösungsmittel insbesondere Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, geeignet sind.

Eine Menge von 0.1 bis 10 Gew.-% an Metallocenkomplex, bezogen auf das anorganische Trägermaterial, ist besonders geeignet.

Die Bedingungen für die Umsetzungen der Schritte 1 bis 3 sind nicht kritisch. Temperaturen im Bereich von 20 bis 150°C und Reaktionszeiten im Bereich von 0.1 bis 20 Stunden haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Das so hergestellte Katalysatormaterial wird abfiltriert, gegebenenfalls mit Kohlenwasserstoffen wie Pentan Hexan, Ethylbenzol oder Heptan, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung. In den Beispielen erfolgten Herstellung und Handhabung der Verbindungen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeigneten Trockenmitteln und anschließende Destillation unter Argon absolutiert. Zur Charakterisierung der Verbindungen wurden Proben aus den einzel-

nen Reaktionsmischungen entnommen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Beispiele

5

- A) Herstellung der als Cokatalysatoren geeigneten erfindungsgemäßen chemischen Produkte sowie Herstellung/Beschreibung der zum Vergleich eingesetzten Cokatalysatoren

10 Beispiel 1: Cokatalysator (1)

5.0 ml Trimethylaluminium (2M in Exxol, einem Kohlenwasserstoffgemisch der Fa. Exxon, 5.4 mmol) wurden in 100 ml Toluol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 3.65 g (5.4 mmol) 4,4'-Dihydroxyoc-
15 tafluorodiphenylmonohydrat gegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 Stunde bei 60°C verrührt. Das erhaltene chemische Produkt 1 wurde anschließend ohne Aufreinigung zur Trägerung eingesetzt.

Beispiel 2: Cokatalysator (2)

20

8.0 ml Triethylaluminium (2M in Exxol, 5.4 mmol) wurden in 100 ml Toluol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 3.65 g (5.4 mmol) 4,4'-Dihydroxyoctafluorodiphenylmonohydrat gegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 Stunde bei 60°C verrührt. Das chemische Produkt
25 2 wurde anschließend ohne Aufreinigung zur Trägerung eingesetzt.

Beispiel 3: Cokatalysator (3)

7.7 ml Triisobutylaluminium (2M in Varsol, einem Kohlenwasserstoffgemisch der Fa. Exxon, 5.4 mmol) wurden in 100 ml Toluol vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden 3.65 g (5.4 mmol) 4,4'-Dihydroxyoctafluorodiphenylmonohydrat gegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 Stunde bei 60°C verrührt. Das erhaltene chemische Produkt
35 3 wurde anschließend ohne Aufreinigung zur Trägerung eingesetzt.

35

Vergleichsbeispiel 1: Cokatalysator (4)

30%ige toluolische Methylalumoxanlösung (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA)

40

Vergleichsbeispiel 2: Cokatalysator (5) (kein Stand der Technik)

10 ml einer toluolischen Lösung von Trimethylaluminium (TMA) (2 mol/l) wurden bei Raumtemperatur tropfenweise zu einer Suspension
45 von 20 mmol Dihydroxyoctafluorodiphenyl gegeben. Die Mischung wurde anschließend bei Raumtemperatur während drei Stunden gerührt. Als Reaktionsprodukt wurde ein 1:1-Kondensat von TMA und

Dihydroxyoctafluorodiphenyl erhalten.

B) Herstellung der geträgerten Cokatalysatoren

- 5 14.0 g SiO_2 (XPO 2107, Fa. Grace, getrocknet bei 600°C im Argonstrom) wurden in 20 ml Toluol vorgelegt, 2.6 ml N,N-Dimethylanilin (20.80 mmol) zugetropft und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden bei 0°C 20.80 mmol der entsprechenden Cokatalysatoren 1- 3, jeweils gelöst in 40 ml Toluol, zugegeben.
- 10 Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen und rührte die Suspension zwei Stunden bei dieser Temperatur. Die entstandene bläuliche Suspension wurde abfiltriert und der Rückstand mit 50 ml Toluol und anschließend mit dreimal 100 ml n-Pentan gewaschen. Danach wurde der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es resultierte
- 15 jeweils das geträgerte Cokatalysatorsystem, welches ausgewogen wurde.

C) Herstellung der Katalysatorsysteme

20 Erfindungsgemäße Katalysatorsysteme

- Zu einer Lösung von 50 mg (80 μmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid in 50 ml Toluol wurden 0.30 ml Trimethylaluminium (20% ig in Exxol, 700 μmol) gegeben und
- 25 die Lösung 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1920 $\mu\text{mol/g}$ $[\text{SiO}_2]$ der geträgerten Cokatalysatoren 1 bis 3 von B. portionsweise zugegeben. Die Lösung wurde 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach entfernte man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Es resultierte jeweils ein hellrotes frei flie-
- 30 bendes Pulver.

Vergleich:

- Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 / MAO-System

- Zu einer Lösung von 50 mg (80 μmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid in 50 ml Toluol wurden 0.30 ml Trimethylaluminium (20% ig in Exxol, 700 μmol) gegeben und
- 40 die Lösung 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1920 $\mu\text{mol/g}$ $[\text{SiO}_2]$ 30 %iger toluolischer Methylalumoxan-Lösung (Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA) gemäß B. als Cokatalysator zugegeben. Die Lösung wurde 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Ölpum-
- 45 penvakuum entfernt. Es resultierte ein hellrotes freifließendes Pulver.

Vergleich:

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid/Dihydroxyocta

5

fluorodiphenyl

Zu einer Lösung von 50 mg (80 μmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid in 50 ml Toluol wurden
10 0.30 ml Trimethylaluminium (20% ig in Exxol, 700 μmol) gegeben und die Lösung 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1920 $\mu\text{mol/g}$ $[\text{SiO}_2]$ von Cokatalysator (5) gegeben. Die Lösung wurde 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde
15 das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Es resultierte ein hellrotes frei fließendes Pulver.

D) Polymerisation

Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurde die entsprechende Menge des unter B hergestellten geträgerten Katalysatorsystems (16 μmol Metallocen) in 30 ml Exxol erneut suspendiert. Parallel dazu wurde ein trockener 16- dm^3 -Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm^3 flüssigem Propen befüllt. Dann wurden 0.5 cm^3 einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm^3 Exxol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysatorsuspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das erhaltene Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Ergebnisse der Polymerisation sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Diese Ergebnisse
35 belegen, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen chemischen Produkte als Cokatalysator eine höhere Polymerisationsaktivität gefunden wird.

40

45

5		1	2	3	4	5
	Getr. Katalysatorsystem hergestellt mit Cokataly- sator Nr.					
10	Metalloccnmenge [mg]	50	50	50	50	50
	Metalloccn (μmol)	80	80	80	80	80
15	Cokatalysator (μmol)	1920	1920	1920	1920	1920
	Auswaage Katalysator- system [mg]	1000	1000	1000	1000	1000
20	Einwaage Katalysator- system für Polymeri- sation [mg]	200	200	200	200	200
25	[16 μmol Metalloccn]					
	Dauer (min)	60	60	60	60	60
	PP (kg)	0.62	0.78	0.58	0.41	0.18

30 Als Cokatalysator geeignete chemische Produkte, Verfahren zu ih-
rer Herstellung und ihre Verwendung in Katalysatorsystemen zur
Herstellung von Polyolefinen

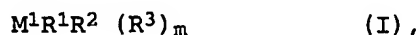
35

40

45

Patentansprüche

1. Als Cokatalysator geeignete chemische Produkte, welche er-
 5 hältlich sind durch Umsetzung einer Verbindung der Formel
 (I),



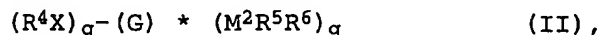
10 worin

R^1, R^2, R^3 gleich oder verschieden sind und ein Was-
 serstoffatom, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl,
 C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl,
 15 C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder
 C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl,

M^1 ein Element der II. oder III. Hauptgruppe des Perio-
 densystems der Elemente, und

20 m 0 oder 1 bedeuten, wobei m gleich 1 ist, wenn M^1 ein
 Element der III. Hauptgruppe ist, und m gleich 0 ist,
 wenn M^1 ein Element der II. Hauptgruppe ist,

25 mit einer Verbindung der Formel (II),



30 in der sich an einem Grundkörper G heteroatomhaltige Substi-
 tuenten R^4X befinden, worin

R^4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,
 C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl,
 C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogena-
 35 rylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl,

X ein Element der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Pe-
 riodensystems der Elemente,

40 G mindestens zweibindiges C_1 - C_{20} -Alkylen, C_1 - C_{20} -Halo-
 genalkylen, C_1 - C_{10} -Alkylenoxy, C_6 - C_{40} -Arylen,
 C_6 - C_{40} -Halogenarylen, C_6 - C_{40} -Arylenoxy, C_7 - C_{40} -Arylal-
 kylen, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkylen, C_7 - C_{40} -Alkylarylen,
 45 C_7 - C_{40} -Halogenalkylarylen,

71

- M² ein Element der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,
- 5 R⁵, R⁶ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₁-C₁₀-Halogenalkyl,
- 10 q eine ganze Zahl zwischen 2 und 100, und
- g eine ganze Zahl zwischen 1 und 100 ist.
2. Chemische Produkte gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die folgenden Gruppen mit der allgemeinen Formel
- 15 (III),
- $$[-(R^7) - [X - M^3(R^8)]_p - Y - (R^9) -] \quad (III)$$
- 20 worin
- R⁷, R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₄₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₄₀-Aryl, C₆-C₄₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl oder eine Si(R¹³)₃-Gruppe bedeutet,
- 25 R⁹ gleich oder verschieden von R⁷ und R⁸ ist und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₄₀-Aryl, C₆-C₄₀-Halogenaryl, C₆-C₄₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl,
- 30 (bevorzugt teilhalogenierte und vollständig halogenierte C₁-C₂₀-Halogenalkyl und C₆-C₄₀-Halogenaryl halogeniert mit Chlor und Fluor, besonders bevorzugt sind C₆-C₄₀-Halogenaryl halogeniert mit Fluor,)
- 35 X gleich oder verschieden ein Element der Gruppe IV., V. oder VI. des Periodensystems der Elemente oder eine NH-Gruppe ist,
- 40 Y gleich oder verschieden ein Element der Gruppe IV., V. oder VI. des Periodensystems der Elemente oder eine NH-Gruppe ist, und
- 45

72

M^3 ein Element der Gruppe IIIa des Periodensystems der Elemente bedeutet, enthalten.

3. Verfahren zur Herstellung eines als Cokatalysator geeigneten chemischen Produktes durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (I),



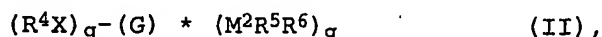
10 worin

R^1, R^2, R^3 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl,

M^1 ein Element der II. oder III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, und

m 0 oder 1 bedeuten, wobei m gleich 1 ist, wenn M^1 ein Element der III. Hauptgruppe ist, und m gleich 0 ist, wenn M^1 ein Element der II. Hauptgruppe ist,

25 mit einer Verbindung der Formel (II),



30 in der sich an einem Grundkörper G heteroatomhaltige Substituenten R^4X befinden, worin

R^4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl,

X ein Element der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

40 G mindestens zweibindiges C_1 - C_{20} -Alkylen, C_1 - C_{20} -Halogenalkylen, C_1 - C_{10} -Alkylenoxy, C_6 - C_{40} -Arylen, C_6 - C_{40} -Halogenarylen, C_6 - C_{40} -Arylenoxy, C_7 - C_{40} -Arylalkylen, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkylen, C_7 - C_{40} -Alkylarylen, C_7 - C_{40} -Halogenalkylarylen,

45

73

- M² ein Element der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,
- 5 R⁵, R⁶ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₁-C₁₀-Halogenalkyl,
- 10 q eine ganze Zahl zwischen 2 und 100, und
g eine ganze Zahl zwischen 1 und 100 ist.
4. Katalysatorsystem, umfassend die durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (I) und Verbindungen der Formel (II) erhältlichen chemischen Produkte als Cokatalysator.
- 15 5. Katalysatorsystem nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es
- 20 A) mindestens eine Organoübergangsmetallverbindung,
B) optional mindestens ein Hauptgruppenalkyl,
C) optional mindestens eine Trägerkomponente, und
25 D) mindestens ein durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (I) mit Verbindungen der Formel (II) erhältliches chemisches Produkt umfaßt.
- 30 6. Katalysatorsystem nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß es
- A) mindestens ein Metallocen,
35 B) optional mindestens eine Lewis Base der Formel (VI) enthält,
- $$M^6 R^{21} R^{22} R^{23} \quad (VI),$$
- 40 worin
- M⁶ für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,
- 45 R²¹, R²², R²³ gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkyl-, C₁-C₂₀-Halogenalkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogenaryl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl-

74

oder C₇-C₄₀-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R²¹, R²² und R²³ über C₂-C₂₀-Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können, wobei mindestens ein Rest R²¹, R²² oder R²³ kein Wasserstoffatom oder keine lineare Alkylkette darstellt.

- 5
7. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine in Gegenwart eines Katalysatorsystemes, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6 eingesetzt wird.
- 10

15

20

25

30

35

40

45

Als Cokatalysator geeignete chemische Produkte, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Katalysatorsystemen zur Herstellung von Polyolefinen

5

Zusammenfassung

Als Cokatalysator geeignete chemische Produkte, welche erhältlich sind durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (I),

10



worin

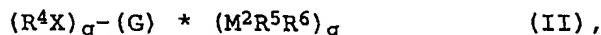
15 R^1 , R^2 , R^3 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl oder C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl,

20 M^1 ein Element der II. oder III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, und

m 0 oder 1 bedeuten, wobei m gleich 1 ist, wenn M^1 ein Element der III. Hauptgruppe ist, und m gleich 0 ist, wenn

25 M^1 ein Element der II. Hauptgruppe ist,

mit einer Verbindung der Formel (II),



30

in der sich an einem Grundkörper G heteroatomhaltige Substituenten R^4X befinden, worin

35 R^4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl,

40 X ein Element der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

45 G mindestens zweibindiges C_1 - C_{20} -Alkylen, C_1 - C_{20} -Halogenalkylen, C_1 - C_{10} -Alkylenoxy, C_6 - C_{40} -Arylen, C_6 - C_{40} -Halogenarylen, C_6 - C_{40} -Arylenoxy, C_7 - C_{40} -Arylalkylen, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkylen, C_7 - C_{40} -Alkylarylen, C_7 - C_{40} -Halogenalkylarylen,

76

M² ein Element der IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

5 R⁵, R⁶ unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und
ein Wasserstoffatom, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy,
C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₂₀-Arylalkyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl,
C₆-C₁₀-Aryloxy, C₁-C₁₀-Halogenalkyl,

10 q eine ganze Zahl zwischen 2 und 100, und

g eine ganze Zahl zwischen 1 und 100 ist,

Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Katalysatorsystemen zur Herstellung von Polyolefinen .

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int onal Application No

PCT/EP 01/05752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 00 64906 A (TARGOR GMBH ;BECKER PATRICIA (DE); SCHOTTEK JOERG (DE)) 2 November 2000 (2000-11-02) the whole document	1,2,4-6
X	EP 0 561 476 A (AKZO NV) 22 September 1993 (1993-09-22) Seite 2, Zeilen 44-47 oder Seite 3, Zeilen 40-49 in Verbindung mit Seite 4, Zeilen 7 - 32 und Seite 7 example 2	1-7
A	JP 03 271295 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 3 December 1991 (1991-12-03) the whole document	1-7
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 August 2001

Date of mailing of the international search report

08/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/05752

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 687 682 A (HOECHST AG) 20 December 1995 (1995-12-20) example 4</p> <p>-----</p>	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/05752

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0064906 A	02-11-2000	DE 19917984 A AU 4118100 A	09-11-2000 10-11-2000
EP 0561476 A	22-09-1993	US 5329032 A CA 2091741 A DE 69326177 D DE 69326177 T JP 6016681 A US 5416229 A	12-07-1994 19-09-1993 07-10-1999 09-03-2000 25-01-1994 16-05-1995
JP 03271295 A	03-12-1991	JP 2866434 B	08-03-1999
EP 0687682 A	20-12-1995	DE 4420456 A US 5792819 A AT 188967 T AU 691589 B AU 2027895 A BR 9502776 A CA 2151558 A CN 1119648 A DE 59507630 D EP 0992516 A ES 2142426 T FI 952857 A JP 8003212 A NO 952307 A RU 2140922 C TW 387905 B US 6002032 A ZA 9504829 A	14-12-1995 11-08-1998 15-02-2000 21-05-1998 21-12-1995 12-03-1996 14-12-1995 03-04-1996 24-02-2000 12-04-2000 16-04-2000 14-12-1995 09-01-1996 14-12-1995 10-11-1999 21-04-2000 14-12-1999 30-01-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05752

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F5/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 00 64906 A (TARGOR GMBH ;BECKER PATRICIA (DE); SCHOTTEK JOERG (DE)) 2. November 2000 (2000-11-02) das ganze Dokument	1,2,4-6
X	EP 0 561 476 A (AKZO NV) 22. September 1993 (1993-09-22) Seite 2, Zeilen 44-47 oder Seite 3, Zeilen 40-49 in Verbindung mit Seite 4, Zeilen 7 - 32 und Seite 7 Beispiel 2	1-7
A	JP 03 271295 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 3. Dezember 1991 (1991-12-03) das ganze Dokument	1-7

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. August 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/10/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/05752

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 687 682 A (HOECHST AG) 20. Dezember 1995 (1995-12-20) Beispiel 4</p> <p>-----</p>	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/05752

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0064906 A	02-11-2000	DE 19917984 A AU 4118100 A	09-11-2000 10-11-2000
EP 0561476 A	22-09-1993	US 5329032 A CA 2091741 A DE 69326177 D DE 69326177 T JP 6016681 A US 5416229 A	12-07-1994 19-09-1993 07-10-1999 09-03-2000 25-01-1994 16-05-1995
JP 03271295 A	03-12-1991	JP 2866434 B	08-03-1999
EP 0687682 A	20-12-1995	DE 4420456 A US 5792819 A AT 188967 T AU 691589 B AU 2027895 A BR 9502776 A CA 2151558 A CN 1119648 A DE 59507630 D EP 0992516 A ES 2142426 T FI 952857 A JP 8003212 A NO 952307 A RU 2140922 C TW 387905 B US 6002032 A ZA 9504829 A	14-12-1995 11-08-1998 15-02-2000 21-05-1998 21-12-1995 12-03-1996 14-12-1995 03-04-1996 24-02-2000 12-04-2000 16-04-2000 14-12-1995 09-01-1996 14-12-1995 10-11-1999 21-04-2000 14-12-1999 30-01-1996